

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-132174

(43)Date of publication of application : 06.05.1992

(51)Int.Cl.

H01M 10/40  
H01M 4/02

(21)Application number : 02-252355

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 20.09.1990

(72)Inventor : NAKANE IKUROU

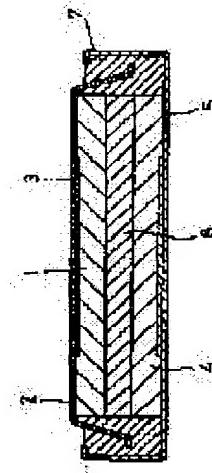
FURUKAWA SANEHIRO

## (54) SECONDARY BATTERY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To reduce self-discharge, and reduce reduction of discharge capacity to be caused by repeat of charge and discharge cycle by composing a secondary battery of a positive electrode and electrolyte and a negative electrode, and including the compound, which composed of alkali metal or alkaline earth metal and carbon, in the material of the negative electrode.

CONSTITUTION: As the material of a negative electrode 1, the material including the compound such as lithium carbide and calcium carbide, which is composed of alkali metal or alkaline earth metal and carbon, is used. The negative electrode 1 made of lithium alloy is pressure-connected to a negative electrodes collecting body 3 fixed to the inner bottom of a negative electrode can 2. A positive electrode 4 is obtained by molding the compound agent, for example, in which manganese oxide and acetylene black conductive agent and fluororesin adhesive agent are mixed at a ratio of 80:10:10, and is pressure-connected to the inner bottom surface of a positive electrode can 5.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

## ⑫ 公開特許公報 (A) 平4-132174

⑬ Int.Cl.<sup>5</sup>H 01 M 10/40  
4/02

識別記号

Z 8939-4K  
D 8939-4K

⑭ 公開 平成4年(1992)5月6日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全5頁)

⑮ 発明の名称 二次電池

⑯ 特 願 平2-252355

⑰ 出 願 平2(1990)9月20日

⑱ 発明者 中根 育朗 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑲ 発明者 古川 修弘 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋電機株式会社内  
 ⑳ 出願人 三洋電機株式会社 大阪府守口市京阪本通2丁目18番地  
 ㉑ 代理人 弁理士 西野 卓嗣 外2名

## 四月 細田 ■

1. 発明の名称 二次電池

2. 特許請求の範囲

(1) 正極と電解液と負極とから成り、その負極材料は、アルカリ金属、或るいはアルカリ土類金属と炭素との化合物を含むことを特徴とした二次電池。

(2) 上記負極材料中のアルカリ金属、或るいはアルカリ土類金属と炭素との化合物の添加量は0.1～10重量%であることを特徴とした請求項(1)記載の二次電池。

(3) 上記アルカリ金属をA、アルカリ土類金属をB、炭素をCとした場合、Cx A、Cy Bで表される化合物において、xの値が1～3.6であり、yが1.5～2であることを特徴とした請求項(1)、或るいは(2)記載の二次電池。

(4) 上記アルカリ金属、或るいはアルカリ土類金属と炭素との化合物が、Li<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、Na<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、K<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、Cs<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、C<sub>x</sub>Li、C<sub>x</sub>Li、C<sub>x</sub>Li、C<sub>x</sub>Li、C<sub>x</sub>Li、C<sub>x</sub>Na、C<sub>x</sub>Na、C<sub>x</sub>Na、

C<sub>x</sub>K、C<sub>x</sub>K、C<sub>x</sub>K、CaC<sub>x</sub>、Mg<sub>x</sub>C<sub>y</sub>、或るいはこれらの混合物より選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項(1)、(2)、或るいは(3)記載の二次電池。

(5) 上記負極材料が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンゴム、エチレンプロピレンゴム、ブチレンゴム、或るいはポリフッ化ビニリデンなどのエラストマーにより接着されていることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)、或るいは(4)記載の二次電池。

(6) 上記負極材料を用いた電池の正極材料が少なくともマンガン、クロム、コバルト、バナジウム、モリブデンより選ばれる少なくとも1種以上の金属を含む金属酸化物であることを特徴とする請求項(1)、(2)、(3)、(4)、或るいは(5)記載の二次電池。

## 3. 発明の詳細な説明

## (イ) 産業上の利用分野

本発明はリチウム等のアルカリ金属、或るいはアルカリ土類金属を活性質とする負極と、二酸化

マンガンなどの金属酸化物を活性物質とする正極とから成る二次電池に関する。

(ロ) 従来の技術

この種二次電池において問題となるのは、負極活性物質であるリチウムが、充電時に負極表面に樹枝状に成長して正極まで達し、内部短絡を引き起こすこと、及び充放電サイクル寿命が短くなることである。

この対策として負極をリチウム合金で構成することが提案されている。これはリチウム単独の場合、放電によってリチウムがイオンになって溶出すると負極表面が凹凸状となり、その後の充電の際、リチウムが凸部に集中的に電析して樹枝状に成長するのに対し、リチウム合金の場合には充電時にリチウムが負極の基体となる金属と合金を形成するように復元するため、リチウムの樹枝状成長が抑制されるという利点があるためである。

ところが従来より用いられているリチウム合金は脆弱であり、また接着剤による接着が困難であるため、充放電により微粉末化や、電極の脱落が

あるいはアルカリ土類金属と、炭素との化合物を含む材料を使用している。

(ホ) 作用

本発明によれば、自己放電が少なくしかも充放電サイクルの繰り返しによる放電容量の減少が少ない二次電池を得ることが出来る。

(ヘ) 実施例

第1図は本発明に係る二次電池の縦断面図を示し、同図において、(1)は本発明の要旨とするリチウム合金よりなる負極であって、負極缶(2)の内底面に固定せる負極集電体(3)に圧着されている。(4)は正極であり、活性物質としてのマンガン酸化物にアセチレンブラック導電剤とフッ素樹脂接着剤とを80:10:10(重量比)の割合で混合した合剤を成型したものであり、正極缶(5)の内底面に圧接されている。

(6)はポリプロピレン不織布よりなるセパレータであって、このセパレータはプロピレンカーボネート(PC)と1,2ジメトキシエタン(DME)との等体積混合溶媒に過塩素酸リチウムを1モル

生じ、サイクル特性が劣化するという問題点を有していた。

またサイクル特性の優れた負極材料として充放電によりドーピング、脱ドーピングされるリチウムを結晶中に混入した無鉛の層間化合物を用いる提案(特公昭60-23433号)、所定の結晶厚み、真密度を有する炭素質材料のnドープ体を用いる提案(特開昭62-90863号)、コーカス等の炭素材料にリチウムを吸蔵させたものを用いる提案(特開昭62-90863号)などがある。

(ハ) 発明が解決しようとする課題

然しそれら、これらの提案のように炭素材料にリチウムを吸蔵させたものは、保存時の自己放電量が大きく、また充放電サイクルの繰り返しにより容量が減少するという新たな欠点があった。

(ニ) 課題を解決するための手段

本発明は斯る課題に鑑みて為されたものであつて、負極材料として炭化リチウム(Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub>)、炭化カルシウム(CaC<sub>2</sub>)などの、アルカリ金属、或

/1溶解した非水電解液が含浸されている。(7)は正、負極缶を電気絶縁する絶縁パッキング、電池寸法は直径25mm、厚み3.0mmである。

次に本発明が要旨とするところの負極(1)の作製例について詳述する。

[作製例-1]

リチウムとカーボンをモル比で1:1となるよう混合し、これを乾燥アルゴン中で1200℃で反応させた後、冷却して粉碎し、Li<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末を作製した。このようにして作製されたLi<sub>3</sub>C<sub>6</sub>粉末と、石炭系ビッチコーカスとを混合し、この合剤に接着剤としてエチレンゴムを90:10(体積比)の割合で混合した合剤を1.5t/cm<sup>3</sup>の圧力で加圧成型し、直径20mm、厚さ1.0mmの電極を得た。この電極を1モル LiClO<sub>4</sub>-PC+DME中で炭素材料の電位がリチウムに対して0Vとなるまで電解し、炭素材料中にリチウムを吸蔵させ負極(1)を得、その負極(1)を用いて本発明二次電池を作製した。

ここでこの負極(1)中のLi<sub>3</sub>C<sub>6</sub>の添加量は電

池特性上重要で、第1表、並びに第2図に示すように、 $\text{Li}_x\text{C}_y$ の添加量が0.1重量%（電池-A1）以下であると、室温における1ヶ月保存後の容量残存率は90%を下回り、一方 $\text{Li}_x\text{C}_y$ の添加量が1.0重量%（電池-A5）を越えるとサイクル寿命が急激に低下する。従って本発明は負極（1）中の $\text{Li}_x\text{C}_y$ の添加量が、0.1～1.0重量%（電池-A1）～（電池-A5）の範囲内にあることが好ましい。電池1、2、3は比較の為に示したものである。尚、この時の試験条件は、放電電流3mAで2Vまで放電し、充電は3mAで3.5Vを終止としたものである。

第1表

電池	1	2	A1	A2	A3	A4	A5	3
$\text{Li}_x\text{C}_y$ の 添加量 (重量%)	0	0.05	1.0	0.5	1.0	5.0	10	15

## 【作製例-2】

$\text{Li}_x\text{C}_y$ の代わりに $\text{Na}_x\text{C}_y$ を用い、また結着剤としてポリフッ化ビニリデンを使用する他は作製例1と同様にして電池を作製した。その特性を第2表、並びに第3図に示す。電池-B1～B5は本発明電池で、電池4、5、6は比較例である。この作製例-2による電池においても負極（1）中の $\text{Na}_x\text{C}_y$ の添加量は0.1～1.0重量%であることが望ましいことがわかる。

第2表

電池	1	2	B1	B2	B3	B4	B5	3
$\text{Na}_x\text{C}_y$ の 添加量 (重量%)	0	0.05	1.0	0.5	1.0	5.0	10	15

尚、負極（1）に添加する化合物としては、作製例-1、作製例-2で示した $\text{Li}_x\text{C}_y$ や $\text{Na}_x\text{C}_y$ 以外に、アルカリ金属炭素と炭素との化合物であ

る、 $\text{K}_x\text{C}_y$ 、 $\text{Cs}_x\text{C}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Li}$ 、 $\text{C}_x\text{Li}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Li}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Li}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Na}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Na}_y$ 、 $\text{C}_x\text{Na}_y$ 、 $\text{C}_x\text{K}_y$ 、 $\text{C}_x\text{K}_y$ 、 $\text{C}_x\text{K}_y$ 、或るいはアルカリ土類金属と炭素との化合物である $\text{CaC}_x$ 、や $\text{Mg}_x\text{C}_y$ などが用いられ、更にこれらの混合物も用いることも可能である。

即ち、アルカリ金属をAとし、炭素をCとした場合、 $\text{C}_x\text{A}$ で表される化合物において、 $x$ は1～3.6の範囲にあり、またアルカリ土類金属をBとした場合、 $\text{C}_y\text{B}$ で表される化合物において、 $y$ は1.5～2の範囲にあることがわかる。

また負極材料を結着する結着剤としては、エチレンゴムやポリフッ化ビニリデン以外に、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンプロピレンゴム、或るいはブチレンゴムが用いられる。

更に電池の正極（4）の活性物質としては、マンガンの他にクロム、コバルト、バナジウム、モリブデンより選ばれる少なくとも1種以上の金属を含む金属酸化物、例えば、三酸化モルブデン、五酸化バナジウム、酸化コバルトなどが用いられる。

本発明は上記したように、負極材料として例えれば、 $\text{Li}_x\text{C}_y$ や $\text{CaC}_x$ などのアルカリ金属、若しくはアルカリ土類金属と炭素との化合物を含む炭素材料を使用して、自己放電が少なく、しかも充放電サイクルの繰り返しによる放電容量の減少が少ない二次電池が得られる。

その理由について発明者等は、以下のように考察している。

炭素材料は一般的に炭素原子が主に六角形に結合した結晶構造を有するが、その結合の端部においてはその六角構造を保つことが出来ず、端部の炭素原子は空気中の酸素や水分と容易に結合し、水酸基（ $\text{COH}$ ）やカルボニル基（ $\text{COOH}$ ）となっている。これらの官能基は活性度が高いため電解液と反応して電解液を分解させたり、或るいは充電時に炭素材料内に吸収されたリチウムがこれらの官能基と反応して自己放電の原因となる。従って予めこれらの官能基の活性度を低下させることが必要であり、本発明はこの方法を与えている。即ち炭素材料に $\text{Li}_x\text{C}_y$ に代表されるようなアルカ

リ金属、若しくはアルカリ土類金属と炭素との化合物を添加することにより、これらが炭素材料中の水酸基やカルボニル基と反応し、これらの官能基を変化させるため、これらの炭素材料中に吸収されたリチウムと前記官能基との反応を防止することが出来るため自己放電が抑制される。またこれらの炭素材料は他のリチウム合金のように脆弱でなく、またエラストマー等の接着剤によるによる接着が容易なため、充放電にともなうリチウムの吸収、放出による電極の微粉化が抑制されるためサイクル特性にも優れた電池が作製できるのであろう。

## (ト) 発明の効果

本発明は以上の説明から明らかなように、負極材料として  $\text{Li}_2\text{C}_6$  や  $\text{Na}_2\text{C}_6$  などで代表されるアルカリ金属、若しくはアルカリ土類金属と炭素との化合物を含んでいるので、サイクル特性に優れ、しかも自己放電の少ない二次電池を形成することができ、工業的価値は極めて高い。

また本実施例においては扁平形電池を例示した

が、円筒形電池においても同様な効果が得られることは言うまでもない。

## 4 図面の簡単な説明

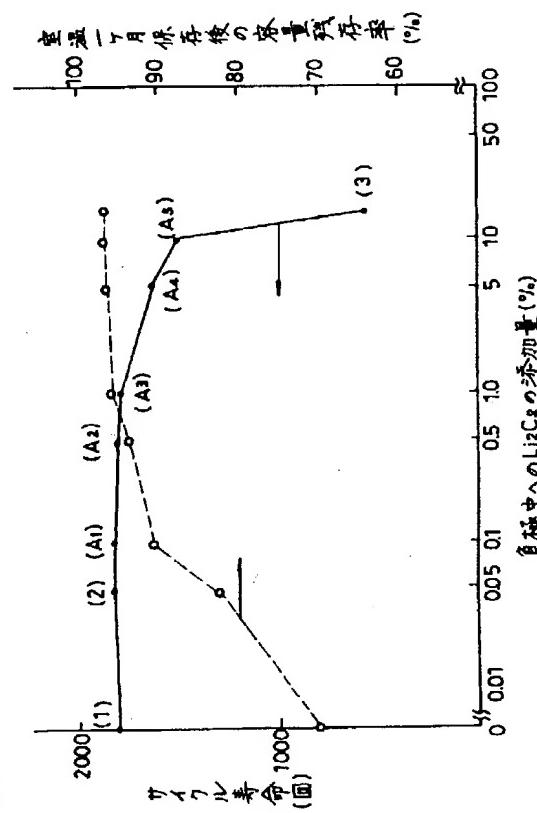
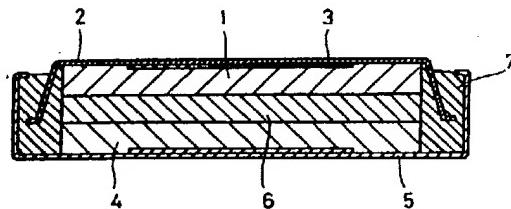
第1図は本発明電池の縦断面図、第2図、第3図はそれぞれ本発明電池、並びに比較例電池のサイクル特性と保存特性を示した特性図である。

(1) ……負極、(4) ……正極。

出願人 三洋電機株式会社

代理人 弁理士 西野卓嗣（外2名）

第1図



第2図

平成 2年12月18日

特許庁長官殿

## 1. 事件の表示

平成2年特許願 第252355号

## 2. 発明の名称

二次電池

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (188)三洋電機株式会社

## 4. 代理人

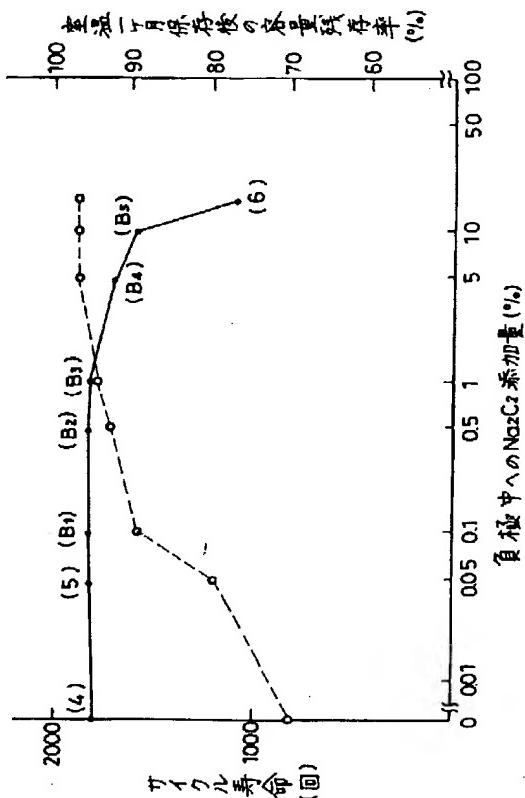
住 所 守口市京阪本通2丁目18番地

三洋電機株式会社内

氏 名 (8886)弁理士 西野卓



連絡先:電話(東京)837-6239 知的財産センター駐在 山崎



第3図

## 5. 補正の対象

(1) 明細書の「発明の詳細な説明」の欄。

## 6. 補正の内容

(1) 明細書の第8頁の「第2表」を下記のとおり、補正する。

記

第2表

電池	4	5	B1	B2	B3	B4	B5	6
N a , C , の添加量 (重量%)	0	0.05	1.0	0.5	1.0	5.0	10	15